

BEST AVAILABLE COPY

not

88-271571/39 E17 J04  
 VEB LEUNA-WERK ULBRICHT  
 30.12.86-DD-298837 (11.05.88) B011-23/80 C07c-29/15  
 Prepn. off alcohol(s) from synthesis gas on catalyst - contg. copper, zinc and alumina oxide(s) ground with metallic copper in reactor with lower catalyst layer having low copper content  
 C88-120892

VELW 30.12.86  
 \*DD -256-515-A

Alcohols, esp. a mixt. of 1-5C alcohols, are prepd. from synthesis gas, at 7 MPa and 553-573 deg K, in a high pressure reactor, using a  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  catalyst precursor which has been ground with 0.1-10 wt. % of metallic Cu, to grain size 1-5 $\mu$ , and then tabletted.  
 The upper third of the layer in the reactor contains a catalyst with high content of metallic Cu, and the lower third comprises a catalyst with low content of Cu powder.

#### ADVANTAGE

Space/time yield is improved and the catalyst has long life.

#### PREFERRED PROCESS

The catalyst precursor has been ground with 1-5 wt. % of metallic Cu powder. The upper third of the catalyst layer is a catalyst with 3-10 (4-6) wt. % of metallic Cu,

E(10-E4E) J(4-E1) N(1-A1, 1-C1, 2-D1, 3-F)

and the lower third contains 0.1-3 (1-2) wt. % of Cu powder.

#### EXAMPLE

(A) A catalyst of compsn.  $\text{Cu}_1\text{Zn}_{0.33}\text{Al}_{0.18}\text{K}_{0.09}$  was activated, brought under a pressure of 7 MPa with synthesis gas, and treated with a gas loading of 100 NI/h, at 553-573 deg. K.

(B) Before calcination, the catalyst was mixed with 4.8 wt. % of Cu powder, and ground for 18 mins. Reaction was as in (A).

(C) A tubular reactor was charged with 8 ml of the catalyst as in (B), but contg. only 1.5% of Cu powder. This was followed by a layer of 8 ml of Cu-free catalyst, and finally 9 ml of the catalyst as in (B).

Results were: space/time yield, liq. prods. kg/l catalyst/h, (A) 1.01, (B) 1.2, (C) 1.14; content of higher O cpds., wt. %, (A) 6.4, (B) 18.7, (C) 19.8; water content, wt. % (A), (B) 0.4, (C) 0.3; running time at constant space/time yield, h, (A) 910, (B) 1790, (C) 1950. (3pp510RBHDWgNo0/0).

DD-256515-A

88-2 VEB Floc onic acic  
 Phc aft or : the of : add AD  
 EXA  
 cont The Floc dl-N and but

1977 Freigegeben

18

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 256 515 A1

4(51) C 07 C 29/15  
B 01 J 23/80

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 298 837 0	(22)	30.12.86	(44)	11.05.88
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD				
(72)	Derdulla, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Stoß, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Kohl, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Meye, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Kurt, Dipl.-Chem.; Haftendorn, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Süptitz, Hartmut, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; French, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Lücke, Bernhard, Dr. Dipl.-Chem.; Maneck, Heinz-Eberhard, Dr. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Alkoholen				

(55) Verfahren, Alkoholherstellung, Alkoholgemische, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkohole, Treibstoffkomponenten, Synthesegas, Kupfer/Zink/Aluminium-Katalysatoren, Kupfermetall, Katalysatorschicht, Isothermie

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, insbesondere eines Gemisches aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoholen, aus Synthesegas. Die erhaltenen Gemische können z. B. als Treibstoffkomponenten eingesetzt oder zu Alkohol-Individuen aufgearbeitet werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden Katalysatoren auf Basis Cu/Zn/Al eingesetzt, die durch gemeinsame Vermahlung und Verpillung mit metallischem Kupferpulver gewonnen wurden. Die Synthese von C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoholgemischen aus Synthesegas wird in einem Reaktor durchgeführt, der in dem oberen Schichtdrittel einen Katalysator mit höherem Anteil an metallischem Kupfer enthält, während das untere Schichtdrittel aus einem Katalysator mit geringerem Anteil an Kupferpulver besteht. Die Verbesserung der isothermen Fahrweise führt zu einem Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute an Flüssigprodukt bei gleichzeitig verbesserter Standzeit der Katalysatoren und damit einer Erhöhung der Ökonomie.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

erlaubt eine erhebliche Verbesserung der isothermen Fahrweise des Reaktors, was gegenüber dem Stand der Technik eine deutlich verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute an C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoholgemischen und eine Verlängerung der Betriebszeit der Katalysatoren mit sich bringt.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einen Rohrreaktor (Länge 1,5 m, Innendurchmesser 25 mm) werden 25 ml Katalysator in Zylinderform (4 x 4 mm) eingebaut. Der Katalysator wird in bekannter Weise hergestellt und hat die Zusammensetzung Cu<sub>1</sub>Zn<sub>0,33</sub>Al<sub>0,18</sub>K<sub>0,09</sub>. Nach einer Aktivierungsperiode wird der Katalysator unter einen Druck von 7 MPa Synthesegas gebracht (49,2 Vol.-% CO; 45,9 Vol.-% H<sub>2</sub>; 0,8 Vol.-% CH<sub>4</sub>; 4,1 Vol.-% N<sub>2</sub>) und mit einer Gasbelastung von 100 NI/h auf eine Reaktionstemperatur von 553 bis 573 K gebracht. Die anfallenden Flüssigprodukte und Abgasmengen werden bestimmt und gaschromatographisch bzw. gasanalytisch untersucht. Ergebnisse siehe nachfolgende Tabelle.

##### Beispiel 2

Der nach Beispiel 1 hergestellte Katalysator wird vor der Calcinierung mit 4,8 Ma.-% Kupferpulver vermischt und gemeinsam 18 min. lang vermahlen. Die Ausprüfung gemäß Beispiel 1 ergab die in nachfolgender Tabelle dargestellten Ergebnisse.

##### Beispiel 3

In den Rohrreaktor werden zunächst 8 ml eines nach Beispiel 2 hergestellten, aber nur 1,5 Ma.-% Kupferpulver enthaltenden Katalysator eingefüllt, worauf eine Schicht aus 8 ml eines kupfermetallfreien Katalysators folgt. Das letzte Drittel des Reaktorraumes (9 ml) wird mit dem Katalysator gemäß Beispiel 2 (4,8 Ma.-% Kupferpulver) gefüllt. Die Prüfung erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben.

#### Tabelle

##### Ergebnisse der Ausprüfversuche

	RZA an Flüssigprodukten (kg/l Kat. · h)	Anteil höh. O <sub>2</sub> -halt. Verbindungen (Ma.-%)	Wassergehalt (Ma.-%)	Betriebszeit bei konst. RZA (h)
Beispiel 1	1,01	8,4	0,4	910
Beispiel 2	1,12	18,7	0,4	1790
Beispiel 3	1,14	19,8	0,3	1950

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, insbesondere eines Gemisches aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoholen, aus Synthesegas unter einem Druck von 7 MPa und unter einer Temperatur von 553 bis 573 K in einem Hochdruckreaktor, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufer eingesetzt wird, der zusammen mit 0,1 bis 10 Ma.-% metallischen Kupferpulvers der Korngröße 1 bis 5 µm gemeinsam vermahlen und anschließend verpillt wird und daß das obere Drittel der Katalysatorschicht des Hochdruckreaktors einen Katalysator mit hohem Anteil an metallischem Kupfer enthält, während das untere Drittel aus einem Katalysator mit geringem Anteil an Kupferpulver besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Katalysatorvorläufer eingesetzt wird, der mit 1 bis 5 Ma.-% metallischen Kupferpulvers vermahlen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das obere Drittel der Katalysatorschicht des Hochdruckreaktors einen Katalysator mit einem Anteil von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 Ma.-% an metallischem Kupfer enthält, während das untere Drittel aus einem Katalysator mit einem Anteil von 0,1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 Ma.-% an Kupferpulver besteht.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, insbesondere eines Gemisches aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoholen, aus Synthesegas.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist bekannt, durch Umsetzung von Synthesegas unterschiedlicher Zusammensetzung bei erhöhten Temperaturen und unter Druck an Katalysatoren ein Gemisch aus vorwiegend C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoholen herzustellen. Im großtechnischen Maßstab wurden bisher die beiden Verfahrensprinzipien Isobutylol- und Fischer-Tropsch-Synthese angewandt. Die Verfahren haben den generellen Nachteil, daß sie wenig selektiv sind und außerdem nur mit relativ geringer Ausbeute ablaufen. Aus den genannten Gründen werden weltweit alternative Möglichkeiten zur Herstellung dieser Alkoholgemische forschungsseitig bearbeitet. So sind Verfahrensvorschläge bekannt geworden, die unter Verwendung von Katalysatoren auf Basis Cobalt (z. B. DE-OS 29.25.571), Rhodium (z. B. USP 41.36.104), Ruthenium (z. B. USP 43.32.915), Molybdän (z. B. EP 119.609) und Kupfer (z. B. DE-OS 34.03.491) ablaufen.

Verfahren mit cobalthaltigen Katalysatoren haben den Nachteil, daß neben den gewünschten Alkoholen beträchtliche Mengen an Kohlenwasserstoffen entstehen und damit eine relativ niedrige Selektivität zu Alkoholen resultiert. Bei Verfahren auf Basis rhodium- bzw. rutheniumhaltiger Katalysatoren erweist sich die Bildung von vorzugsweise C<sub>2</sub>-Bausteinen im Sinne des Erfindungszieles als nachteilig. Des weiteren entstehen beträchtliche Mengen an Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan. Den letztgenannten Nachteil haben auch Verfahren mit molybdänhaltigen Katalysatoren, wobei außerdem nur geringe CO-Umsätze erzielt werden.

Die in den Patentschriften DE-OS 34.03.491 der Firma Süddeutsche AG bzw. DE-OS 34.03.492 der Lurgi-Metallgesellschaft AG verwendeten Katalysatoren auf Basis Kupfer (Oxide von Cu, Zn und Al mit geringen Alkalizusätzen) führen mit einer im Vergleich zur Tieftemperaturmethanolsynthese relativ geringeren Raum-Zeit-Ausbeute von ca. 1 kg/l Kat. · h zu einem Gemisch mit einem Anteil von ca. 16 Ma.-% an höheren sauerstoffhaltigen Verbindungen.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, insbesondere eines Gemisches aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoholen, aus Synthesegas zu entwickeln, das zu einer Verbesserung der Ökonomie führt.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Es bestand somit die Aufgabe, ein solches Verfahren zu entwickeln, das eine verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute an C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoholen und eine höhere Standzeit der verwendeten Katalysatoren im Vergleich zu den bisher bekannten Lösungen aufweist.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, insbesondere eines Gemisches aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoholen, aus Synthesegas unter einem Druck von 7 MPa und unter einer Temperatur von 553 bis 573 K in einem Hochdruckreaktor erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorvorläufer eingesetzt wird, der zusammen mit 0,1 bis 10 Ma.-% metallischen Kupferpulvers der Korngröße 1 bis 5 µm gemeinsam vermahlen und anschließend verpillt wird, wobei vorzugsweise 1 bis 5 Ma.-% metallischen Kupferpulvers verwendet werden und daß das obere Drittel der Katalysatorschicht einen Katalysator mit einem Anteil von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 Ma.-% an metallischem Kupfer enthält, während das untere Drittel aus einem Katalysator mit einem Anteil von 0,1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 Ma.-% an Kupferpulver besteht.

Die erforderliche Alkalisierung erfolgt nach den üblichen Methoden. Die Realisierung der erfindungsgemäßen Maßnahmen